



Offenlegungsschrift 2014 475

Aktenzeichen: P 20 14 475.6

Anmeldetag: 25. März 1970

Offenlegungstag: 8. Oktober 1970

Ausstellungspriorität: —

Unionspriorität

Datum: 1. April 1969

Land: V. St. v. Amerika

Aktenzeichen: 812405

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Estern und deren Verwendung
als Zusätze in Schmiermitteln, sowie Kraft- und Brennstoffen

Zusatz zu: —

Ausscheidung aus: —

Anmelder: The Lubrizol Corp., Cleveland, Ohio (V. St. A.)

Vertreter: Jung, Dr. E.; Vossius, Dr. V.; Schirdewahn, Dr. J.; Patentanwälte,
8000 MünchenAls Erfinder benannt: Meinhardt, Norman Anthony, Lyndhurst;
Widmer, Robert, Painesville; Ohio (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

BEST AVAILABLE COPY

UI 2014475

ORIGINAL INSPECTED

9.70 009 841/1827

15/90

REFERENCE COPY

10/608512

DIPL.-CHEM. DR. ELISABETH JUNG
DIPL.-CHEM. DR. VOLKER VOSSIUS
DIPL.-PHYS. DR. JÜRGEN SCHIRDEWAHN
PATENTANWÄLTE

8 MÜNCHEN 23,
CLEMENSSTRASSE 30
TELEFON 345087
TELEGRAMM-ADRESSE: INVENT/MÜNCHEN
TELEX 5-20610

2014475

u.Z.: E 961 C (P1/J/kä)

25. MRZ. 1970

LF - 1107 - WG

THE LUBRIZOL CORPORATION,
Cleveland, Ohio, V.St.A.

" Verfahren zur Herstellung von Estern und deren Verwendung als
Zusätze in Schmiermitteln, sowie Kraft- und Brennstoffen "

Priorität: 1. April 1969, V.St.A., Nr. 812 405

Aschefreie Dispersants und Detergents, die sich als Zusätze für Schmiermittel, sowie Kraft- und Brennstoffe eignen, sind bekannt. Viele dieser Zusätze, wie die in den USA-Patentschriften 3 172 892, 3 219 666, 3 272 746, 3 341 542 oder 3 381 022 beschrieben, sind Umsetzungsprodukte relativ hochmolekularer Carbonsäuren und ihrer reaktionsfähigen Derivate mit Alkoholen oder Aminen. Bei der Verwendung in Schmiermitteln, insbesondere Schmiermitteln für das Kurbelgehäuse von Verbrennungsmotoren, verringern oder verhindern die vorgenannten Dispersants oder Detergents z.B. die Schlamm- oder Sinterbildung oder neutralisieren saure Verunreinigungen. Beim Einsatz in Kraft- und Brennstoffen fördern sie z.B. die Reinhaltung des Motors oder verringern die Bildung von Ablagerungen im Auspuffsystem, wie in den USA-Patentschriften 3 346 354 und 3 347 645 beschrieben ist.

009841/1827

POSTSCHECKKONTO: MÜNCHEN 2373. BANKKONTO: DEUTSCHE BANK A.G. MÜNCHEN, LEOPOLDSTR. 71, KTO. NR. 64/24794

BAD ORIGINAL JAN 1970

Aufgabe der Erfindung ist es, ein neues Verfahren zur Herstellung öllöslicher Ester zur Verfügung zu stellen, die sich als Zusätze in Schmiermitteln sowie in Kraft- und Brennstoffen eignen.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung öllöslicher Ester, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man

- A) mindestens eine durch einen Kohlenwasserstoffrest mit mindestens etwa 50 aliphatischen C-Atomen substituierte aliphatische Polycarbonsäure oder ihr reaktionsfähiges Derivat in an sich bekannter Weise mit
- B) mindestens einem 2- oder 3-wertigen aliphatischen Alkohol und
- C) mindestens einem mindestens 4-wertigen aliphatischen Alkohol verestert, wobei pro Mol der Komponente (A) insgesamt etwa 0,5 bis 5 Mol der Komponenten (B) und (C) eingesetzt werden.

Polycarbonsäuren und ihre reaktionsfähigen Derivate (A) sind bekannt und sind z.B. in den USA-Patentschriften 3 172 892, 3 219 666, 3 272 746, 3 341 542 und 3 381 022 beschrieben. Ein besonders wichtiges Kennzeichen des Substituenten der Carbonsäuren und ihrer reaktionsfähigen Derivate (A) ist seine Grösse. Der Substituent soll mindestens etwa 50 aliphatische C-Atome aufweisen. Diese untere Grenze beruht sowohl auf dem Gesichtspunkt der Öllöslichkeit als auch auf jenem der Wirksamkeit der nach dem Verfahren der Erfindung hergestellten Ester als Zusätze in Schmiermitteln sowie Kraft- und Brennstoffen. Ein weiterer wichtiger Gesichtspunkt bei der Wahl der Komponente (A) besteht darin, dass der Substituent im wesentlichen gesättigt sein soll, d.h., mindestens etwa 80 %, vorzugsweise ^{etwa} 95 % der Ge-

009841/1827

BAD ORIGINAL

samtzahl der C-C-Bindungen soll gesättigt sein. Besonders bevorzugt werden Carbonsäuren oder entsprechende Derivate, deren Substituenten mindestens etwa 98 % gesättigte Bindungen aufweisen. Ein grösseres Ausmass an Ungesättigtheit macht die erfindungsgemäss hergestellten Ester empfindlicher gegenüber Oxydations-, Abbau- und Polymerisationsreaktionen, wodurch ihre Wirksamkeit als Zusätze in Schmiermitteln, sowie Kraft- und Brennstoffen herabgesetzt wird.

Die Polycarbonsäuren und ihre reaktionsfähigen Derivate (A) sollen ferner im wesentlichen frei von öllöslich machenden Verzweigungen sein, d.h. Resten mit mehr als etwa 6 aliphatischen C-Atomen. Obwohl einige solche Verzweigungen vorhanden sein dürfen, soll ihr Anteil vorzugsweise höchstens einen solchen Rest auf je 25 aliphatische C-Atome der Hauptkohlenwasserstoffkette der Säuren oder ihrer Derivate (A) betragen. Die Polycarbonsäuren und ihre Derivate (A) können auch polare Reste aufweisen, wie Halogen, z.B. Chlor- oder Bromatome, Oxo-, Oxy-, Formyl-, Sulfonyl-, Sulfinyl-, Thio- oder Nitrogruppen. Der Anteil dieser polaren Reste soll vorzugsweise 10 % des Kohlenwasserstoffanteils der Carbonsäuren oder ihrer Derivate (A) (d.h. ohne Berücksichtigung der Carboxylgruppen bzw. ihrer funktionellen Gruppen) nicht überschreiten.

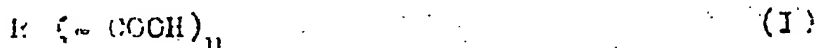
Wie in den vorgenannten Patentschriften beschrieben ist, gibt es mehrere Verfahren zur Herstellung der Polycarbonsäuren und ihrer reaktionsfähigen Derivate (A). Diese Verfahren bestehen im allgemeinen in der Umsetzung (1) einer olefinisch ungesättigten niederen Carbonsäure, ihres Halogenids oder Anhydrids oder eines entsprechenden Acylierungsmittels mit (2) entweder einem olefi-

009841/1827

BAD ORIGINAL

nisch ungesättigten Kohlenwasserstoff oder einem Chlorkohlenwasserstoff, die jeweils mindestens etwa 50 aliphatische C-Atome enthalten, bei Temperaturen von etwa 100 bis etwa 300°C. Der Chlorkohlenwasserstoff oder der olefinisch ungesättigte Kohlenwasserstoff kann unter Berücksichtigung der vorgenannten und in den vorstehend angeführten Patentschriften erläuterten allgemeinen Begrenzungen polare Substituenten bzw. flüßlichmachende Verzweigungen enthalten, bzw. ungesättigt sein.

Zur Herstellung der Polycarbonsäuren und ihrer reaktionsfähigen Derivate (A) nach einem der beiden vorgenannten Verfahren verwendet man eine niedrigere Carbonsäure der allgemeinen Formel I



in der R einen mindestens eine olefinisch ungesättigte Bindung aufweisenden Rest bedeutet und n eine ganze Zahl von 2 bis 6, vorzugsweise 2 ist. Anstelle der Carbonsäure der allgemeinen Formel I kann z.B. auch das entsprechende Halogenid, Anhydrid, ein Ester, ein entsprechendesacylierungsmittel oder ein Gemisch dieser Verbindungen dienen. Gewöhnlich enthält die Carbonsäure der allgemeinen Formel I höchstens 10, vorzugsweise höchstens 6 C-Atome. Sie soll vorzugsweise mindestens eine Doppelbindung in α -Stellung zu mindestens einer Carboxylgruppe aufweisen. Beispiele für geeignete Carbonsäuren der allgemeinen Formel I bzw. ihre Derivate sind Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure, Itaconsäureanhydrid, Citraconsäure, Citraconsäureanhydrid, Mesaconsäure, Glutaconsäure, Chlormaleinsäure und Aconitsäure.

009841/1827

BAD ORIGINAL

Aus den vorstehenden Ausführungen ist ersichtlich, dass die Polycarbonsäuren und ihre Derivate (A) cyclische und/oder aromatische Reste enthalten können. Dennoch sind diese Carbonsäuren im wesentlichen aliphatischer Natur. Bevorzugt verwendet werden aliphatische Polycarbonsäuren, ihre Anhydride und Halogenide.

Die durch einen im wesentlichen gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest substituierten Bernsteinsäuren und ihre Anhydride werden im Verfahren der Erfindung besonders bevorzugt als Polycarbonsäuren bzw. deren Derivate (A) eingesetzt. Diese Bernsteinsäuren und ihre Derivate können leicht durch Umsetzung von Maleinsäureanhydrid mit einem hochmolekularen Olefin oder Chlorkohlenwasserstoff, wie einem chlorierten Polyolefin, hergestellt werden. Die beiden Reaktionskomponenten werden dabei auf Temperaturen von etwa 100 bis 300°C, vorzugsweise von 100 bis 200°C, erhitzt. Wie in den vorgenannten Patentschriften erläutert ist, erhält man ein substituiertes Bernsteinsäureanhydrid, dessen Substituent sich vom Olefin oder Chlorkohlenwasserstoff ableitet. Das Produkt kann zur Entfernung sämtlicher oder eines Teiles der olefinisch ungesättigten Bindungen nach herkömmlichen Verfahren hydriert werden. Die substituierten Bernsteinsäureanhydride können durch Behandlung mit Wasser oder Wasserdampf zu den entsprechenden Säuren hydrolysiert werden.

Die zur Herstellung der erfindungsgemäss eingesetzten Polycarbonsäuren und ihrer Derivate (A) verwendeten olefinisch ungesättigten Kohlenwasserstoffe bzw. Chlorkohlenwasserstoffe sind hauptsächlich hochmolekulare, im wesentlichen gesättigte Erdölfraktionen bzw. im wesentlichen gesättigte Olefin-Polymerisate und die entsprechenden Chlorierungsprodukte. Die von Monoolefinen

009841/1827

BAD ORIGINAL

mit 2 bis etwa 30 C-Atomen abgeleiteten Polymerisate und chlorierten Polymerisate werden bevorzugt eingesetzt. Besonders bevorzugt verwendet werden Polymerisate, die sich von α -Monoolefinen, wie Äthylen, Propylen, Buten-1, Isobuten, Hexen-1, Octen-1, 2-Methyl-hepten-1, 3-Cyclohexylbuten-1 oder 2-Methyl-5-propylhexen-1, ableiten. Polymerisate von Olefinen mit mittelständiger Doppelbindung; wie Buten-2, Penten-3 oder Octen-4, können ebenfalls verwendet werden.

Die Copolymerisate der vorgenannten α -Monoolefine miteinander und mit anderen Olefinen als Comonomere, wie durch aromatische Reste substituierte Olefine, cyclische Olefine oder Polyolefine, können ebenfalls als olefinisch ungesättigte Kohlenwasserstoffe zur Herstellung der Carbonsäuren und ihrer Derivate (A) verwendet werden. Solche Copolymerisate werden z.B. durch Copolymerisation von Isobuten mit Styrol, Isobuten mit Butadien, Propen mit Isopren, Propen mit Isobuten, Äthylen mit Piperlylen, Isobuten mit Chloropren, Isobuten mit p-Methylstyrol, Hexen-1 mit Hexadien-1,3, Octen-1 mit Hexen-1, Hepten-1 mit Penten-1, 3-Methylbuten-1 mit Octen-1, 3,3-Dimethylpenten-1 mit Hexen-1 oder Isobuten mit Styrol und Piperlylen hergestellt.

Im Hinblick auf die Öllöslichkeit und Stabilität sollen die zur Herstellung der Polycarbonsäuren und ihre Derivate (A) verwendeten Kohlenwasserstoffe im wesentlichen aliphatischer Natur und gesättigt sein, d.h. sie sollen mindestens etwa 80 und vorzugsweise etwa 95 Gew.-% Einheiten enthalten, die sich von aliphatischen Monoolefinen ableiten. Vorzugsweise sollen die Kohlenwasserstoffe höchstens etwa 5 % olefinische Bindungen enthalten, bezogen auf die Gesamtzahl der C-C-Bindungen.

009841/1827

BAD ORIGINAL

Die Chlorkohlenwasserstoffe und olefinisch ungesättigten Kohlenwasserstoffe, die zur Herstellung der Polycarbonsäuren und ihrer Derivate (A) verwendet werden, können Molekulargewichte von etwa 700 bis etwa 100 000 oder noch höher aufweisen. Bevorzugt werden die vorgenannten Polyolefine und chlorierten Polyolefine mit einem Durchschnittsmolekulargewicht von etwa 700 bis etwa 5000. Bei Verwendung von Polycarbonsäuren bzw. ihrer Derivate (A) mit einem Molekulargewicht von über etwa 10 000 wirken erfindungsgemäss hergestellte Ester, wenn sie Stickstoffatome aufweisen, ausserdem als Viskositätsindex-Verbesserer.

Anstelle der vorgenannten hochmolekularen Kohlenwasserstoffe und Chlorkohlenwasserstoffe können auch Kohlenwasserstoffe verwendet werden, die im Hinblick auf die Umsetzung mit der olefinisch ungesättigten niederen Carbonsäure der allgemeinen Formel I aktivierende polare Substituenten enthalten. Beispiele für solche polare Reste sind Sulfid- und Disulfidbrücken, sowie Nitro-, Mercapto-, Carbonyl- und Formylgruppen. Spezielle Beispiele für durch solche polare Reste substituierte Kohlenwasserstoffe sind Polypropylensulfid, Dipolyisobutendisulfid, nitriertes Mineralöl, Dipolyäthylensulfid und bromiertes Polyäthylen.

Die erfindungsgemäss eingesetzten Polycarbonsäuren und ihre Derivate (A) können auch durch Halogenierung hochmolekularer Kohlenwasserstoffe, wie der vorgenannten Olefin-Polymerisate, anschliessende Überführung des ^{poly-}halogenierten Polymerisats in ein Polynitril und darauf folgende hydrolytische Spaltung hergestellt werden. Sie können ferner durch Oxydation eines hochmolekularen mehrwertigen Alkohols mit Kaliumpermanganat, Salpetersäure oder ^{mit} einem ähnlichen Oxydationsmittel hergestellt werden.

009841/1827

BAD ORIGINAL
JANUARO QAS

den. Ein weiteres Verfahren zur Herstellung der Polycarbonsäuren (A) besteht darin, dass man ein Olefin oder einen durch polare Reste substituierten Kohlenwasserstoff, wie Chlorpolyisobuten, mit einer ungesättigten Polycarbonsäure, wie Penten-2-1,3,5-tricarbonsäure, die durch Dehydratisierung von Citronensäure hergestellt wird, zur Umsetzung bringt.

Polycarbonsäuren und ihre Derivate (A) können auch gemäß USA-Patentschrift 3 340 281 durch Umsetzung z.B. von chlorierten Polycarbonsäuren, ihren Anhydriden oder Halogeniden mit gegebenenfalls substituierten, olefinisch ungesättigten Kohlenwasserstoffen, wie die vorgenannten Polyolefine oder substituierten Polyolefine, hergestellt werden.

Aus den Polycarbonsäuren lassen sich die Säureanhydride leicht durch Erhitzen dieser Säuren auf Temperaturen von mindestens etwa 70°C, vorzugsweise in Gegenwart eines Dehydratisierungsmittels, wie Essigsäureanhydrid, herstellen. Cyclische Anhydride werden im allgemeinen aus Polycarbonsäuren erhalten, deren Carboxylgruppen durch höchstens 3 C-Atome voneinander getrennt sind, wie substituierte Bernstein- oder Glutarsäure, während lineare Anhydride aus Polycarbonsäuren gewonnen werden, deren Carboxylgruppen durch mindestens 4 C-Atome voneinander getrennt sind.

Die Säurehalogenide können auf herkömmliche Weise durch Umsetzung der Polycarbonsäuren oder ihrer Anhydride mit einem Halogenierungsmittel, wie Phosphortribromid, Phosphorpentachlorid oder Thionylchlorid, hergestellt werden.

Als Komponente (B) können im Verfahren der Erfindung die verschiedensten 2- oder 3-wertigen aliphatischen Alkohole einge-

009841/1827

BAD ORIGINAL

setzt werden. Beispiele für solche Alkohole sind Alkylenglykole, wie Äthylen-, Propylen-, Trimethylen- oder Butylenglykol, und Polyglykole, wie Diäthylen-, Triäthylen-, Tetraäthylen-, Dipropylen-, Tripropylen-, Dibutylen- oder Tributylenglykol, sowie andere Alkylenglykole und Polyalkylenglykole, deren Alkylenreste 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 4 C-Atome aufweisen. Weitere Beispiele für erfindungsgemäss geeignete 2- oder 3-wertige Alkohole sind Glycerin, 9,10-Dioxystearinsäure und ihre niederen Alkylester, wie der Äthylester, 3-Chlorpropandiol-1,2, 1,2-Butandiol, 2,3-Hexandiol, Pinakol, 1,4-Dihydroxy-2-nitrobutan, Aminoalkohole, wie Di-(2-hydroxyäthyl)-amin, Tri-(2-hydroxypropyl)-amin, N,N'-Di-(hydroxyäthyl)-äthylendiamin oder N,N-Di(2-hydroxyäthyl)-glycin oder dessen niedere Alkylester.

Die im Verfahren der Erfindung als Komponente (B) bevorzugt eingesetzten 2- oder 3-wertigen aliphatischen Alkohole sind die 2- oder 3-wertigen niederen Alkanole, d.h. die 2- oder 3-wertigen Alkanole mit bis zu 7 C-Atomen. Beispiele für diese niederen Alkanole sind die vorgenannten, bis 7-C-Atome im Alkylenrest aufweisenden Alkylenglykole, Glycerin, 8-Hydroxymethyl-2-methyl-1,3-propandiol (Trimethyloläthan), 2-Hydroxymethyl-2-äthyl-1,3-propandiol (Trimethylolpropan), 1,2,4-Butantriol, 1,2,6-Hexantriol, 1,2,3-Pentantriol, 1,2,3-Hexantriol, 1,2,4-Hexantriol, 1,2,5-Hexantriol, 2,3,4-Hexantriol sowie Gemische aus zwei oder mehreren der vorgenannten Alkohole. Als Komponente (B) besonders geeignete Alkohole sind Trimethyloläthan (TMÄ), Trimethylolpropan (TMP) und Gemische dieser beiden Alkohole.

Als Komponente (C) können im Verfahren der Erfindung die verschiedensten 4- und höherwertigen Alkohole eingesetzt werden.

009841/1827

BAD ORIGINAL

Beispiele für als Komponente (C) geeignete Alkohole sind Aminoalkohole, wie N,N,N',N'-Tetrakis-(2-oxypropyl)-äthylendiamin oder N,N,N',N'-Tetrakis-(2-oxyäthyl)-äthylendiamin, Dipentaerythrit und Zucker, wie Glucose oder Arabitose. Bevorzugt werden jedoch die niederen Alkanole mit mindestens 4 Hydroxylgruppen. Spezielle Beispiele für diese mindestens 4-wertigen Alkanole sind Pentaerythrit, Erythrit, Threit, Ribit, Xylit, Arabit, Sorbit und Mannit sowie Gemische aus zwei oder mehreren der vorgenannten Alkohole. Als Komponente (C) besonders bevorzugt werden Pentaerythrit, Mannit, Sorbit und entsprechende Gemische.

Zur Durchführung des Verfahrens der Erfindung werden die Komponenten (A), (B) und (C) unter den herkömmlich bei Veresterungsreaktionen angewendeten Bedingungen umgesetzt. Die Komponenten werden vorzugsweise gleichzeitig miteinander vermischt und zur Umsetzung gebracht. Pro Mol der Komponente (C) wird vorzugsweise mindestens etwa 1 Mol der Komponente (B) eingesetzt. Aus stöchiometrischen Gründen werden pro Mol der Komponente (A) vorzugsweise höchstens zusammen 3 Mol, insbesondere 0,75 bis 2,0 Mol der Komponenten (B) und (C) eingesetzt, wobei der Anteil an B den Anteil an C übersteigt.

Ausser der bevorzugten gleichzeitigen Umsetzung der Komponenten (A), (B) und (C) können im Verfahren der Erfindung auch zuerst die Komponenten (A) und (B) auf herkömmliche Weise verestert werden, und das Veresterungsprodukt kann anschliessend ebenfalls unter herkömmlichen Veresterungsbedingungen mit der Komponente (C) zur Umsetzung gebracht werden. Die Veresterung wird gegebenenfalls in Gegenwart eines im wesentlichen inerten organischen Verdünnungsmittels durchgeführt. Durch die Gegenwart eines Verdün-

009841/1827

BAD ORIGINAL

nungsmittels können die Temperatureinstellung und die Vermischung der Reaktionskomponenten erleichtert werden. Bei Verwendung eines Verdünnungsmittels, das mit Wasser ein azeotrop siedendes Gemisch bildet, unterstützt dieses die Entfernung des Wassers aus dem Reaktionsgemisch. Beispiele für im Verfahren der Erfindung einsetzbare Verdünnungsmittel sind die aliphatischen, cycloaliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffe sowie die entsprechenden Chlorkohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Mineralöl und entsprechende Gemische. Äther und Ketone können ebenfalls als Verdünnungsmittel eingesetzt werden. Wenn die als Komponenten (B) und (C) eingesetzten Alkohole bei der Reaktionstemperatur flüssig sind, kann natürlich auch ein Überschuss des mehrwertigen Alkohols als Verdünnungsmittel dienen.

Die für das Verfahren geeigneten Veresterungsbedingungen entsprechen den herkömmlich für die Esterherstellung angewendeten Bedingungen. Die Reaktionskomponenten sollen im allgemeinen auf Temperaturen von etwa 100 bis etwa 300°C, vorzugsweise von etwa 150 bis etwa 250°C, erhitzt werden. Zur Beschleunigung der Veresterungsreaktion können herkömmliche Veresterungskatalysatoren eingesetzt werden. Spezielle Beispiele für dazu geeignete Katalysatoren sind Schwefelsäure, Pyridinhydrochlorid, Chlorwasserstoffsäure, Benzolsulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure und Phosphorsäure. Wenn im Verfahren der Erfindung ein Katalysator verwendet wird, werden Anteile von etwa 0,01 bis etwa 5 Gew.-%, bezogen auf das Reaktionsgemisch, eingesetzt.

009841/1827

BAD ORIGINAL

Anstelle einer Polycarbonsäure kann im Verfahren der Erfindung als Komponente (A) auch deren Säureanhydrid oder Säurehalogenid oder ein anderes herkömmliches Acylierungsmittel verwendet werden. Die Carbonsäure und insbesondere das Säureanhydrid wird bevorzugt eingesetzt. Natürlich kann auch ein niederer Alkylester als Komponente (A) verwendet werden, wobei eine Umesterung erfolgt.

Es sind jedoch bereits Verfahren zur Herstellung von Carbonsäureestern mehrwertiger Alkohole bekannt. In der USA-Patentschrift 3 381 022 sind beispielsweise Reaktionsbedingungen beschrieben, die bei der Esterherstellung nach dem Verfahren der Erfindung angewendet werden können.

Die nach dem Verfahren der Erfindung hergestellten Produkte sind komplexe Estergemische. Die genaue Zusammensetzung dieser Estergemische hängt von den jeweils eingesetzten Reaktionskomponenten und vom jeweiligen Mengenverhältnis dieser Komponenten ab. Das nach dem Verfahren der Erfindung erhaltene, die gewünschten öllöslichen komplexen Ester enthaltende Reaktionsgemisch kann auch nicht umgesetzte Komponenten (A) ^{und/oder} (B) bzw. (C) enthalten. Wenn diese Ausgangsverbindungen im Reaktionsgemisch löslich sind, können sie ohne nachteilige Wirkung auf dessen Verwendbarkeit darin belassen werden. Gegebenenfalls werden nicht umgesetzte flüchtige öllösliche Verbindungen nach herkömmlichen Verfahren, wie durch Destillation, entfernt. Wenn das Reaktionsgemisch unlösliche Verbindungen enthält, sollen diese vor der Verwendung der Ester als Zusätze in Schmiermitteln, sowie Kraft- und Brennstoffen, nach herkömmlichen Verfahren, wie durch Filtration, Zentrifugieren oder Dekantieren, entfernt werden.

009841/1827

BAD ORIGINAL

Wenn das Reaktionsgemisch nicht umgesetzte Anteile der Komponente(A) enthält, ist es manchmal zweckmässig, das Gemisch zur Neutralisation z.B. der nicht umgesetzten Säure oder des nicht umgesetzten Anhydrids mit einem Amin, wie Äthylendiamin, Diäthylentriamin, Triäthylentetramin, Tetraäthylenpentamin, Pentaäthylenhexamin, Propylendiamin, Trimethylendiamin, Aminoäthylpiperazin oder Piperazin, oder einer basischen Metallverbindung, wie Bariumhydroxyd, Bariumoxyd, Calciumhydroxyd, Calciumoxyd, Magnesiumoxyd oder Calciummethylat, nachzubehandeln.

Es wurde ferner festgestellt, dass die Eigenschaften der erfindungsgemäss hergestellten Ester als Dispersants verbessert werden können, wenn sie mit Epoxyden oder niederen Mono- oder Polycarbonsäuren bzw. deren reaktionsfähigen Derivaten nachbehandelt werden. Spezielle Beispiele für dazu geeignete Epoxyde sind Äthylenoxyd, Propylenoxyd, Butylenoxyd und Epichlorhydrin. Spezielle Beispiele für geeignete niedere Carbonsäuren sind Ameisen-, Essig-, Propion-, Butter-, Adipin-, Malein- und Oxalsäure.

Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung der nach dem vorgenannten Verfahren hergestellten öllöslichen Ester als Zusätze in Schmiermitteln sowie Kraft- und Brennstoffen.

Die erfindungsgemäss hergestellten Ester wirken in Schmiermitteln sowie Kraft- und Brennstoffen, denen sie als Zusätze einverleibt wurden, in derselben Weise als aschefreie Dispersants wie die in den vorgenannten Patentschriften beschriebenen Dispersant-Zusätze. Bei ihrer Verwendung als Zusätze in Schmier-

009841/1827

BAD ORIGINAL

Ölen kann man sie in Anteilen von etwa 0,01 bis etwa 30 Gew.-%, bezogen auf das Schmiermittel, einsetzen. Vorzugsweise werden in diesem Falle etwa 0,5 bis etwa 10 Gew.-% verwendet. Unter sehr ungünstigen Bedingungen, wie beim Betrieb bestimmter Dieselmotoren, können diese Anteile bis etwa 30 % des Schmiermittelgewichts erreichen. Die erfindungsgemäss hergestellten Ester eignen sich insbesondere als Dispersants für Schmieröle, die im Kurbelgehäuse verschiedener Verbrennungsmotoren eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäss hergestellten Ester können mit guter Wirkung in den verschiedensten Schmiermitteln verwendet werden, deren Basiskomponente verschiedene Öle mit einer Viskosität ist, die ihre Verwendung als Schmieröle gestattet, wie natürliche oder synthetische Öle ^{oder} ein Gemisch mischbarer oder gemeinsam löslicher natürlicher ~~und/oder~~ synthetischer Öle.

Der Ausdruck "mischbar" bedeutet, dass die Öle zur Bildung eines Basisöls gegenseitig genügend löslich sind, während der Ausdruck "gemeinsam löslich" bedeutet, dass ein geeignetes herkömmliches Lösungsmittel, wie ein anderes Schmieröl, die Verwendung von 2 oder mehreren Schmierölen im Gemisch gestattet, wo diese allein wegen Löslichkeitsschwierigkeiten nicht miteinander verträglich sein würden. Nachstehend sind Beispiele für natürliche und synthetische Öle angeführt.

Die vorgenannten Schmiermittel sind hauptsächlich Schmieröle für Otto- und Dieselmotoren, wie Lastwagen- und sonstige Kraftfahrzeugmotoren, Flugzeugkolbenmotoren sowie Schiffs- und Eisenbahndieselmotoren. Aber auch z.B. Schmiermittel für automatische Getriebe, Achsenschaiermittel, Zahnradgetriebeöle, Metall-

009841/1827

BAD ORIGINAL

bearbeitungsschmiermittel und oder Hydrauliköle können durch Einverleibung der erfindungsgemäss hergestellten Ester als Zusätze verbessert werden. Man kann die Schmiermittel auch nach herkömmlichen Verfahren zu Fetten verdicken bzw. umwandeln und diesen die erfindungsgemäss hergestellten Ester einverleiben.

Natürlich vorkommende Öle sind sowohl tierische und pflanzliche Öle, wie Ricinusöl und Specköl, als auch Lösungsmittelraffinierte oder säureraffinierte Mineralschmieröle des Paraffin-, Naphthen- oder gemischtbasischen Typs. Aus Kohle oder Ölschiefer gewonnene Öle mit einer Viskosität, die ihre Verwendung als Schmiermittel gestattet, sind ebenfalls als Basisöle geeignet. Beispiele für synthetische Schmieröle sind Öle auf der Grundlage von gegebenenfalls halogensubstituierten Kohlenwasserstoffen, wie Olefin-Homo- und Copolymerisate, z.B. Polybutene, Polypropylen, Propylen-Isobuten-Copolymerisate oder chlorierte Polybutene, Alkylbenzole, z.B. Dodecylbenzole, Tetradecylbenzol, Dinonylbenzole oder Di-(2-Äthylhexyl)-benzole, und Polyphenyle, wie Diphenyle oder Terphenyle. Alkylendioxyd-Homo- und -Copolymerisate und ihre Derivate, deren endständige Hydroxylgruppen z.B. durch Veresterung oder Verätherung modifiziert wurden, sind eine weitere Klasse bekannter synthetischer Schmieröle. Beispiele dafür sind die durch Polymerisation von Äthylen- oder Propylenoxyd hergestellten Öle, die Alkyl- und Aryläther dieser Polyoxyalkylen-Polymerisate, wie Polyisopropylenglykoldimethyläther mit einem Durchschnittsmolekulargewicht von 1000, Polyäthylenglykoldiphenyläther mit einem Molekulargewicht von 500 bis 1000 oder Polypropylenglykoldiäthyläther mit einem Molekulargewicht von 1000 bis 1500 und ihre Ester mit Mono- und Polycarbonsäuren, wie die

009841/1827

BAD ORIGINAL

Essigsäureester, Gemische von Estern mit C_{3-8} -Fettsäuren oder der Diester einer C_{13} -Oxocarbonsäure des Tetraäthylenglykols. Eine weitere Klasse synthetischer Schmieröle sind die Ester von Dicarbonsäuren, wie der Benzoldicarbonsäuren, der Bernstein-, Malein-, Azelain-, Kork-, Sebacin-, Fumar-, Adipin- und der dimeren Linolsäure mit Alkoholen, wie Butanol, Hexanol, Laurinalkohol, 2-Äthylhexanol oder Pentaerythrit. Spezielle Beispiele für diese Ester sind Adipinsäuredibutyl-, Sebacinsäure-di-(2-äthylhexyl)-, Fumarsäure-di-n-hexyl-, Sebacinsäuredioctyl-, Azelainsäurediisooctyl-, Azelainsäurediisodecyl-, Phthalsäuredioctyl-, Phthalsäuredidecyl- und Sebacinsäurediicosylester, sowie der 2-Äthylhexyldiester der dimeren Linolsäure und der durch Umsetzung von 1 Mol Sebacinsäure mit 2 Mol Tetraäthylenglykol und 2 Mol 2-Äthylcapronsäure hergestellte Ester. Öle auf der Grundlage von Silikonen, wie die Polyalkyl-, Polyaryl-, Polyalkoxy- oder Polyaryloxysiloxan- und -silikatöle, z.B. Tetraäthylsilikat, Tetraisopropylsilikat, Tetra-2-äthylhexylsilikat, Tetra-(4-methyl-2-tetraäthyl)-silikat, Tetra-p-tert.-butylphenylsilikat, Hexyl-(4-methyl-2-pentoxy)-disiloxan, die Polymethylsiloxane oder die Polymethylphenylsiloxane, sind eine weitere Klasse synthetischer Schmiermittel. Weitere synthetische Schmieröle sind die flüssigen Ester von Phosphorsäuren, wie Trikresylphosphat, Trioctylphosphat und Dekanphosphonsäurediäthylester, sowie polymerisierte Tetrahydrofurane.

Die erfindungsgemäss hergestellten öllöslichen Ester können den Schmiermitteln allein zugesetzt werden, im allgemeinen werden sie jedoch gemeinsam mit anderen herkömmlichen Schmierölzusätzen der in den vorgenannten Patentschriften beschriebenen Art verwendet.

009841/1827

BAD ORIGINAL

Beispiele für herkömmliche Schmierölzusätze sind Hochdruckzusätze, metallhaltige Detergents, wie normale und überbasische öllösliche Erdalkaliphenolate und -erdölsulfonate, Viskositätsindex-Verbesserer, Oxydationsinhibitoren, Schauminhibitoren, aschefreie Dispersants und Korrosionsinhibitoren. In den vorgenannten Patentschriften sind typische Beispiele für solche herkömmliche Zusätze beschrieben.

In Kraft- und Brennstoffen erleichtern die erfindungsgemäss hergestellten Ester infolge ihrer Wirkung als Dispersants die Reinhaltung des Motors durch Verringerung oder Verhinderung schädlicher Abscheidungen im Kraftstoffsystem, im Motor und im Auspuffsystem. Sie sind in erster Linie zur Verwendung in unter Normalbedingungen flüssigen Erdöldestillat-Kraft- und -Brennstoffen vorgesehen, d.h. jenen Erdöldestillaten, die im für Kraftstoffe, wie Benzine, Heizöl, Dieselkraftstoffe, Fliegerbenzine oder Kerosin, charakteristischen Bereich siedeten. Bei der Verwendung in Kraft- und Brennstoffen werden die Ester gewöhnlich in niedrigeren Konzentrationen als in Schmiermitteln eingesetzt, z.B. in Anteilen von etwa 0,001 bis etwa 2 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 0,001 bis etwa 0,5 Gew.-%. Auch die Kraft- und Brennstoffe können andere herkömmliche Zusätze enthalten. Beispiele dafür sind Bleireiniger, Enteisungsmittel, Mittel gegen die Verstopfung der Ölfilter, andere aschefreie Dispersants und Emulsionsbrecher. In den USA-Patentschriften 3 223 495 und 3 307 928 sind Beispiele für Kraftstoff- bzw. Brennstoffzusätze beschrieben, die gemeinsam mit den erfindungsgemäss hergestellten Estern verwendet werden können. Auch aschefreie Dispersants der in den vorgenannten Patentschriften beschriebenen Art sind

009841/1827

BAD ORIGINAL

dazu geeignet.

Die Beispiele erläutern die Erfindung. Teil- und Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht, wenn nichts anderes angegeben ist.

Beispiel 1

Es wird ein Gemisch aus 794 Teilen eines Polyisobutenylbernsteinsäureanhydrids mit einem Durchschnittsmolekulargewicht von etwa 1100 bis 1150, das durch Chlorierung eines Polyisobutens mit einem Durchschnittsmolekulargewicht von etwa 1000 bis 1050 und Veresterung des erhaltenen Chlorpolyisobutens mit Maleinsäureanhydrid gemäss dem allgemeinen in der USA-Patentschrift 3 172 892 beschriebenen Verfahren hergestellt wurde, sowie 96 Teilen Trimethylolpropan (TMP), 96 Teilen Pentaerythrit und 450 Teilen Xylol 7 Stunden auf Temperaturen von 170 bis 220°C erhitzt. Anschliessend wird das Wasser in Form eines azeotrop mit Xylol siedenden Gemisches abdestilliert und danach wird das Reaktionsgemisch durch Erhitzen auf 225°C unter einem Druck von 9 Torr von den übrigen flüchtigen Anteilen befreit. Die erhaltene Masse wird mit 650 Teilen Mineralöl als Verdünnungsmittel versetzt und filtriert. Das Filtrat ist eine 40 %-ige Lösung des gewünschten Esters in Mineralöl.

Beispiel 2

Es wird ein Gemisch aus 925 Teilen eines gemäss Beispiel 1 hergestellten Polyisobutenylbernsteinsäureanhydrids mit einem Durchschnittsmolekulargewicht von etwa 1150, 109,5 Teilen TMP, 43,9 Teilen Pentaerythrit und 225 Teilen Xylol 9 Stunden auf Temperaturen von 190 bis 210°C erhitzt. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch innerhalb von 2 Stunden bei 180°C/10 Torr von

009841/1827

BAD ORIGINAL

flüchtigen Anteilen befreit. Danach werden 706 Teile Mineralöl als Verdünnungsmittel zugesetzt, und das erhaltene Gemisch wird filtriert. Das Filtrat ist eine Lösung des gewünschten Esters in Mineralöl.

Beispiel 3

Ein Gemisch aus 1731 Teilen des gemäss Beispiel 1 hergestellten Polyisobutenylbernsteinsäureanhydrids, 206 Teilen TMP, 103 Teilen Pentaerythrit, 300 Teilen Xylol und 1342 Teilen Mineralöl als Verdünnungsmittel wird 8 Stunden auf Temperaturen von 192 bis 228°C erhitzt. Das bei der Umsetzung abgespaltene Wasser wird anschliessend in Form eines azeotrop mit Xylol siedenden Gemisches abdestilliert. Die dabei erhaltene Masse wird innerhalb 1 Stunde bei 195°C/ 10 bis 20 Torr von den übrigen flüchtigen Anteilen befreit und danach filtriert. Das Filtrat ist eine Lösung des gewünschten Esters in Mineralöl.

Beispiel 4

Es wird ein öllöslicher Ester in der nachstehenden Weise hergestellt. 925 Teile des gemäss Beispiel 1 hergestellten Polyisobutenylbernsteinsäureanhydrids, 99,2 Teile Trimethyloläthan (TM₃), 43,9 Teile Pentaerythrit und 225 Teile Xylol werden 5 Stunden auf Temperaturen von etwa 180 bis 190°C erhitzt. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch mit 690 Teilen Mineralöl als Verdünnungsmittel versetzt und danach bei 200°C/10 Torr von flüchtigen Anteilen befreit. Nach Filtration erhält man eine Lösung des gewünschten Esters in Mineralöl.

Beispiel 5

Es wird ein Gemisch aus 808 Teilen eines gemäss Beispiel 1 her-

009841/1827

BAD ORIGINAL
JANUARY 1968

gestellten Polyisobutenylbernsteinsäureanhydrids, 59,6 Teilen TMP, 34,7 Teilen TMA, 38,4 Teilen Pentaerythrit, 225 Teilen Xylol und 618 Teilen Mineralöl als Verdünnungsmittel 4 Stunden auf Temperaturen von 190 bis 213°C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird anschliessend bei 193°C/15 Torr von flüchtigen Anteilen befreit und danach filtriert. Das Filtrat ist eine Lösung des gewünschten Esters in Mineralöl.

Beispiel 6

Es wird ein Gemisch aus 1731 Teilen des Polyisobutenylbernsteinsäureanhydrids von Beispiel 2, 206 Teilen TMP, 300 Teilen Xylol, und 700 Teilen Mineralöl 10 Stunden auf Temperaturen von 190 bis 210°C erhitzt. Nach Abdestillation des Wassers in Form eines azeotrop mit Xylol siedenden Gemisches wird das Reaktionsgemisch mit 206 Teilen Pentaerythrit versetzt und anschliessend 20 Stunden auf Temperaturen von 180 bis 220°C erhitzt. Danach wird das Gemisch filtriert, und das Filtrat wird innerhalb von 90 Minuten bei 156 bis 205°C/18 Torr von flüchtigen Anteilen befreit. Schliesslich wird noch soviel Mineralöl als Verdünnungsmittel zugesetzt, dass eine etwa 40 % / Lösung des gewünschten Esters erhalten wird.

Beispiel 7

Das allgemeine Verfahren von Beispiel 1 wird wiederholt, es wird jedoch ein Ausgangsgemisch aus (A) einer Polyisobutenylbernsteinsäure mit einem Durchschnittsmolekulargewicht von 2700 bis 2800, (B) TMP, (C₁) Pentaerythrit und (C₂) Sorbit verwendet, wobei das Molverhältnis (A) : (B) : (C) : (C₂) etwa 1 : 1 : 0,25 : 0,25 beträgt.

009841/1827

BAD ORIGINAL

Beispiel 8

Es wird ein Gemisch aus (A) einem Polypropylenbernsteinsäureanhydrid mit einem Durchschnittsmolekulargewicht von 1000, das durch Umsetzung eines chlorierten Polypropylens mit einem Durchschnittsmolekulargewicht von etwa 900 und einem Chlorgehalt von 4 % mit Maleinsäureanhydrid bei etwa 200°C hergestellt wurde, (B) Propylenglykol und (C) Mannit gemäss dem allgemeinen Verfahren von Beispiel 1 zur Umsetzung gebracht, wobei das Molverhältnis (A) : (B) : (C) etwa 1 : 0,7 : 0,3 beträgt. Man erhält einen öllöslichen Ester.

Beispiel 9

Es wird ein komplexer öllöslicher Ester hergestellt, indem ein Gemisch aus (A) dem Polyisobutenylbernsteinsäureanhydrid von Beispiel 1, (B) Tri-(2-oxypropyl)-amin und (C) Pentaerythrit gemäss Beispiel 1 erhitzt wird, wobei das Molverhältnis (A) : (B) : (C) 1 : 0,4 : 0,2 beträgt.

Beispiel 10

(a) Es wird eine Tricarbonsäure hergestellt, indem zuerst Citronensäure zu 2-Penten-1,3,5-tricarbonsäure dehydratisiert wird, und anschliessend äquimolare Anteile dieser Säure und eines bromierten Poly-1-hexens eines Durchschnittsmolekulargewichts von etwa 2000 und eines Bromgehalts von 4 % 20 Stunden auf Temperaturen von etwa 145 bis 155°C erhitzt werden. Die erhaltene Masse wird mit 30 % Mineralöl verdünnt und filtriert. Das Filtrat ist eine Lösung der gewünschten Polyhexenyltricarbonsäure in Mineralöl.

009841/1827

BAD ORIGINAL
INDEXED, CAS

(b) Ein Gemisch aus jeweils 0,5 Mol Pentaerythrit und 1 Mol des gemäss (a) hergestellten Filtrats pro Mol Trimethylolpropan wird nach dem allgemeinen Verfahren von Beispiel 1 zur Umsetzung gebracht, wobei jedoch eine gewisse Menge p-Toluolsulfonsäure als Veresterungskatalysator verwendet wird.

Beispiel 11

Ein Gemisch aus 55 Teilen Trismethylaminomethan $[H_2N-C-(CH_2OH)_3]$ und 62 Teilen Pentaerythrit, das auf 200°C erhitzt wurde, wird innerhalb von 90 Minuten mit 1039 Teilen eines gemäss dem allgemeinen Verfahren von Beispiel 1 hergestellten Polyisobutenylbernsteinsäureanhydrids versetzt, wobei die Reaktionstemperatur bei 200 bis 210°C gehalten und in das Gemisch zur Austreibung des Wassers Stickstoff eingeleitet wird. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch 5 Stunden unter weiterem Einleiten von Stickstoff auf Temperaturen von 200 bis 215°C erhitzt. Danach werden innerhalb 1 Stunde 931 Teile eines niedrigviskosen Mineralöls zugesetzt, und die erhaltene Masse wird bis auf 150 bis 160°C abgekühlt und filtriert. Das Filtrat ist eine Lösung eines Esters, die etwa 45 % Mineralöl enthält.

Beispiel 12

Es werden 25 Teile Glycerin mit 78 Teilen Pentaerythrit bei Raumtemperatur vermischt und das erhaltene Gemisch wird bis zur Lösung des Pentaerythrits auf etwa 162°C erhitzt. Anschliessend werden in das Alkoholgemisch innerhalb von 30 Minuten bei etwa 160°C unter Einleiten von Stickstoff 200 Teile des Polyisobutenylbernsteinsäureanhydrids von Beispiel 11 eingetragen. Das Gemisch wird danach auf Temperaturen von etwa 200 bis 210°C erhitzt und unter weiterem Einleiten von Stickstoff innerhalb von

009841/1827

BAD ORIGINAL

270 Minuten mit weiteren 366 Teilen des Anhydrids versetzt. Anschliessend werden 1020 Teile eines niedrig-viskosen Mineralöls zugesetzt, und die erhaltene Masse wird 7 Stunden unter Einleiten von Stickstoff auf Temperaturen von 210 bis 240°C erhitzt und dann bei Temperaturen von 150 bis 160°C filtriert. Das Filtrat ist eine 45 %-ige Lösung eines Esters in Mineralöl.

Die nach dem Verfahren der Erfindung hergestellten komplexen Ester weisen im Vergleich zu aus denselben Säuren (A) mit lediglich einer der Alkohol/^{arten} (B) oder (C) hergestellten Estern verbesserte Dispersant-Eigenschaften auf. Diese verbesserte Dispersant-Wirkung wird durch die nachstehenden Bewertungszahlen für erfindungsgemäss hergestellte öllösliche Ester sowie für ähnliche Ester veranschaulicht, die aus mehrwertigen Alkoholen entsprechend der Komponente (B) oder der Komponente (C) hergestellt wurden.

Die Bewertungszahlen sind die Ergebnisse der Prüfung der vorgenannten Ester nach einem Test, der die Dispersant-Eigenschaften betrifft. Eine Bewertungszahl von 100 bedeutet, dass der betreffende Ester mit einem als Vergleichsmaterial dienenden, im Handel erhältlichen aschefreien Dispersant gleichwertig ist. Bewertungszahlen über 100 bedeuten eine bessere Dispersant-Wirkung als jene des Vergleichsmaterials.

009841/1827

BAD ORIGINAL

<u>Produkt von Beispiel</u>	<u>Bewertungszahl</u>
1	133
2	128
3	128
4	120
6	110
X *)	91
Y *)	106

*) X und Y sind öllösliche Ester, die gemäss dem allgemeinen Verfahren von Beispiel 1 durch Umsetzung von Polyisobutenylbernsteinsäureanhydrid mit Trimethylolpropan bzw. Trimethyloläthan bei einer Anwendung von Molverhältnissen von 1 : 2 bzw. 1 : 1 hergestellt wurden. Aus dem Vergleich des Ergebnisses von Beispiel 1 mit jenem von Beispiel 6 ist der Vorteil einer gleichzeitigen Umsetzung der Komponenten (A), (B) und (C) erkennbar.

Die nachstehenden Gemische A bis H entsprechen Schmiermitteln sowie Kraft- und Brennstoffen, denen die erfindungsgemäss hergestellten komplexen Ester als Zusätze einverleibt wurden. Teil- und Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht, wenn nichts anderes angegeben ist.

Gemisch A

SAE 10W-30-Mineralschmieröl, enthaltend 1,5 % des Filtrats von Beispiel 1 und 0,06 % Phosphor in Form des Zinksalzes einer durch Umsetzung von Phosphorpentasulfid mit einem Gemisch von 60 Mol-% p-Butylphenol und 40 Mol-% n-Pentanol hergestellten Dithiophosphorsäure.

009841/1827

BAD ORIGINAL

Gemisch B

SAE 20W-30-Mineralschmieröl, enthaltend 3,5 % des Filtrats von Beispiel 3, 0,075 % Phosphor in Form des Zinksalzes eines Gemisches aus äquimolaren Anteilen Diisopropyldithiophosphorsäure und Di-n-nonyldithiophosphorsäure und 2,5 % Sulfatasche in Form eines überbasischen Barium-Detergents, das durch Behandeln eines Gemisches aus Mineralöl, 1 Mol Bariumdidodecylbenzolsulfonat und 3 Mol Bariumhydroxyd in Gegenwart einer geringen Menge Wasser und 0,7 Mol Octylphenol als Promotor mit Kohlendioxyd bei 150°C hergestellt wurde.

Gemisch C

Synthetisches Esterschmieröl (Azelaensäurediisooctylester), enthaltend 0,6 % des Filtrats von Beispiel 7.

Gemisch D

SAE 80-Mineralschmieröl, enthaltend 2 % des Filtrats von Beispiel 4, 0,1 % Phosphor als Zink-di-n-hexyldithiophosphat, 10 % chloriertes Paraffinwachs mit einem Chlorgehalt von 40 %, 2 % Dibutyltetrasulfid, 2 % sulfuriertes Dipenten, 0,2 % Ölsäureamid, 0,003 % eines Schauminhibitors, 0,02 % eines Stockpunkts erniedrigers und 3 % Polyisobuten mit einem Durchschnittsmolekulargewicht von 80 000 bis 100 000 als Viskositätsindex-Verbesserer.

Gemisch E

SAE 10W-30-Mineralschmieröl, enthaltend 6 % des Filtrats von Beispiel 5, 0,075 % Phosphor als Zinkdi-n-octyldithiophosphat und 5 % des Bariumsalzes einer Säure, die durch Umsetzung von 1000 Teilen eines Polyisobutens mit einem Durchschnittsmoleku-

009841/1827

BAD ORIGINAL

largewicht von 60 000 mit 100 Teilen Phosphorpentasulfid bei 200°C und Hydrolyse des Umsetzungsprodukts mit Wasserdampf bei 150°C hergestellt wurde.

Gemisch F

Benzin, enthaltend 0,005 % des Filtrats von Beispiel 2.

Gemisch G

Dieselmkraftstoff, enthaltend 0,01 % des Filtrats von Beispiel 7.

Gemisch H

Kerosin, enthaltend 0,025 % des Produkts von Beispiel 9.

009841/1827
BAD ORIGINAL

P a t e n t a n s p r ü c h e

- (1) Verfahren zur Herstellung unlöslicher Ester, da -
durch gekennzeichnet, dass man
- (A) mindestens eine durch einen Kohlenwasserstoffrest mit
mindestens etwa 50 aliphatischen C-Atomen substituierte ali-
phatische Polycarbonsäure oder ihr reaktionsfähiges Derivat
in an sich bekannter Weise mit
 - (B) mindestens einem 2- oder 3-wertigen aliphatischen Alkohol
und
 - (C) mindestens einem mindestens 4-wertigen aliphatischen Alkohol
verestert, wobei pro Mol der Komponente (A) insgesamt etwa
0,5 bis 5 Mol der Komponenten (B) und (C) eingesetzt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, da durch gekenn-
zeichnet, dass als Komponente (A) mindestens eine durch
einen im wesentlichen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit
einem Durchschnittsmolekulargewicht von etwa 700 bis etwa 5000
substituierte Bernsteinsäure oder ihr reaktionsfähiges Derivat,
als Komponente (B) mindestens ein 2- oder vorzugsweise 3-wertiges
niederes Alkanol und als Komponente (C) mindestens ein 4-, 5-
oder 6-wertiges niederes Alkanol verwendet werden, und dass die
Komponenten (A), (B) und (C) gleichzeitig miteinander zur Umsetzung
gebracht werden.

3. Verfahren nach Anspruch 2, da durch gekenn-
zeichnet, dass als Komponente (A) mindestens eine substi-
tuierte Bernsteinsäure, deren Substituent sich von einem Poly-
merisat eines niederen α -Monoolefins ableitet, und/oder mindes-
tens ein entsprechendes Säureanhydrid verwendet wird.

009841/1827

BAD ORIGINAL

4. Verfahren nach Anspruch 3, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass als Komponente (A) mindestens eine Polybutenylbernsteinsäure oder ihr Säureanhydrid, als Komponente (B) Trimethyloläthan und/oder Trimethylolpropan und als Komponente (C) Pentaerythrit verwendet werden.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass als Komponente (A) mindestens eine aliphatische Polycarbonsäure, in deren Molekül mindestens etwa 80 %, vorzugsweise mindestens etwa 95 %, insbesondere mindestens etwa 98 % der C-C-Bindungen gesättigt sind, und/oder mindestens ein reaktionsfähiges Derivat einer solchen Säure verwendet wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass als Komponente (A) mindestens eine aliphatische Polycarbonsäure, die bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Kohlenwasserstoffanteil des Moleküls, polare Gruppen aufweist, und/oder mindestens ein reaktionsfähiges Derivat einer solchen Säure verwendet wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass pro Mol der Komponente (A) insgesamt 0,5 bis 3 Mol, vorzugsweise 0,75 bis 2 Mol der Komponenten (B) und (C) verwendet werden und dass pro Mol der Komponente (C) mindestens etwa 1 Mol der Komponente (B) eingesetzt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass es in Gegenwart eines im wesentlichen inerten organischen Verdünnungsmittels durchgeführt wird.

BAD ORIGINAL

009841/1827

9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, d a d u r c h g e -
k e n n z e i c h n e t, dass man den erhaltenen Ester an-
schliessend entweder

- a) mit einem Amin oder einer basischen Metallverbindung oder
- b) mit einem Epoxyd nachbehandelt.

10. Verwendung der gemäss Anspruch 1 bis 9 hergestellten Ver-
fahrensprodukte als Zusätze in Schmiermitteln sowie Kraft- und
Brennstoffen.

[unintelligible]

009841/1827

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)